

2/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001656492

WPI Acc No: 1976-90950X/197649

Hydrophilic crosslinked polyurethane foams - foamed in the presence of a nonionic surfactant and an antifoaming agent (NL171176)

Patent Assignee: GRACE & CO W R (GRAC )

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2621126	A	19761125		197649	B	
NL 7605112	A	19761117		197649		
SE 7605245	A	19761212		197701		
JP 51139900	A	19761201		197703		
FR 2311049	A	19770114		197710		
GB 1507232	A	19780412		197815		

Priority Applications (No Type Date): US 75577969 A 19750515

Abstract (Basic): DE 2621126 A

Hydrophilic, crosslinked polyurethane foams, similar to natural sponges, are prepared by reacting polyoxyethylenepolyols (I) with isocyanate and groups with an aq. component and opt. a crosslinking agent. The mol. ratio of H<sub>2</sub>O:NCO groups is 6.5-390:1 and (I) has a functionality of >2 or, when a crosslinking agent is used, a functionality of 2. In the addn., the reaction takes place in the presence of a liq. antifoaming agent (II) having a HLB of 5.5-8 and a nonionic surface active agent (III) having a HLB of 14-18. The combination of surfactants produces a foam having >=80 vol. % of cells with a dia. of 3-10 um and >=10 vol. % of cell perforations of dia. 0.1-1 mm. The foams may be used for cushions, (acoustic) insulation, protective and/or fire retardant surfaces or as biomedical sponges.

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C08G-018/80

BEST AVAILABLE COPY

⑤

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Int. Cl. 2:

C 08 G 18/80

C 08 G 18/14

DT 26 21 126 A 1

⑪

## Offenlegungsschrift 26 21 126

⑫

Aktenzeichen: P 26 21 126.7

⑬

Anmeldetag: 13. 5. 76

⑭

Offenlegungstag: 25. 11. 76

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲ ⑳ 15. 5. 75 USA 577969

④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von natürlichen Schwämmen gleichenden hydrophilen vernetzten Polyurethanschäumen

⑥

Zusatz zu: P 23 19 706.0

⑦

Anmelder: W.R. Grace & Co., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑧

Vertreter: Uexküll, J.-D. Frhr.v., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

⑨

Erfinder: Guthrie, James Leverette, Ashton; Bach, Donald John, Baltimore; Md. (V.St.A.)

DT 26 21 126 A 1

UEXKÜLL & STOLBERG

2 HAMBURG 52

BESELERSTRASSE 4

2621126

PATENTANWÄLTE

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL

DR. ULRICH GRAF STOLBERG

DIPL-ING. JÜRGEN SUCHANTKE

W. R. Grace & Co.

(Prio: 15. Mai 1975

Grace Plaza

US 577 969 - 13109)

1114 Avenue of the Americas  
New York, N.Y./V.St.A.

Hamburg, 6. Mai 1976

Verfahren zur Herstellung von natürlichen  
Schwämmen gleichenden hydrophilen vernetzten  
Polyurethanschäumen

(Zusatz zu Patent . . . . . (Patentanmeldung P 23 19 706))

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen vernetzten Polyurethanschäumen, die natürlichen Schwämmen gleichen. Dieses Verfahren besteht darin, daß man ein Polyoxyäthylenpolyol mit endständigen Isocyanatgruppen und einer durchschnittlichen Funktionalität von mehr als 2 mit einer wässrigen Komponente und einer sorgfältig ausgewogenen Kombination aus einem nichtionischen oberflächenaktiven Mittel und einem flüssigen Antischaummittel umsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine Verbesserung oder Modifizierung des in der Patentanmeldung P 23 19 706 beschriebenen Verfahrens dar.

Man hat bereits zahlreiche Versuche zur Herstellung von hydrophilen Polyurethanschäumen unternommen, die natürlichen Schwämmen gleichen. Diese Schäume weisen entweder offen-

609848/0896

zellige Strukturen mit im wesentlichen intakten Membranen auf oder sind durch im wesentlichen entfernte Membranen vernetzt. In der vorstehend genannten, bereits offengelegten Patentanmeldung ist die Herstellung eines Schaums durch Umsetzung eines Polyoxyäthylenpolyols mit endständigen Isocyanatgruppen mit einer wässrigen Komponente beschrieben, wobei das Molverhältnis  $H_2O$  in der wässrigen Komponente zu den NCO-Gruppen im Polyol im Bereich von 6,5:1 bis 390:1 liegt. Es wurde nun gefunden, daß nach dem Verfahren der genannten Patentanmeldung ein Polyurethanschaum hergestellt werden kann, der eine überwiegende Anzahl von großen Zellen mit verbindenden Membranen aufweist, die ihrerseits unter Bildung sehr kleiner Zellen aufgeschäumt sind, und der natürlichen Schwämmen mehr ähnelt. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man das Polyol in Gegenwart einer sorgfältig ausgewogenen Kombination aus nichtionischem oberflächenaktiven Mittel und einem flüssigen Antischaummittel verschäumt.

In der erfindungsgemäß verwendeten ausgewogenen Kombination hat das nichtionische oberflächenaktive Mittel ein hohes HLG von 14 bis 18, während das Antischaummittel ein niedriges HLG von 5,5 bis 8 aufweist. "HLG" bedeutet vorliegend hydrophiles/lyophiles Gleichgewicht.

Allgemein ausgedrückt, kann der vorliegende vernetzte hydrophile Schaum durch Umsetzung eines Polyoxyäthylenpolyols mit

einem Polyisocyanat in solcher Weise, daß das Produkt mit endständigen Isocyanatgruppen eine größere Funktionalität als 2 aufweist und einfaches Verschäumen hergestellt werden, indem man das Produkt mit endständigen Isocyanatgruppen einfach mit einer wässrigen Komponente und der Kombination aus nichtionischem oberflächenaktiven Mittel und flüssigem Antischaummittel vereinigt. Gegebenenfalls kann das Produkt mit den endständigen Isocyanatgruppen und/oder die wässrige Komponente ein geeignetes Vernetzungsmittel enthalten. In diesem Fall kann das Polyoxyäthylenpolyol mit endständigen Isocyanatgruppen eine Funktionalität von etwa 2 aufweisen.

Zweckmäßig setzt man das Polyisocyanat in solcher Weise mit einem Polyol um, daß das Reaktionsprodukt im wesentlichen keine reaktionsfähigen Hydroxygruppen enthält, im Durchschnitt je Molekül aber mehr als zwei reaktionsfähige Isocyanatgruppen. Eine andere Möglichkeit zur Erzielung dieses Ergebnisses besteht darin, daß man ein Polyisocyanat, das im Durchschnitt je Molekül zwei reaktionsfähige Isocyanatgruppen aufweist, beim Verschäumen in einem Reaktionssystem umsetzt, das eine polyfunktionelle reaktionsfähige Komponente enthält, zum Beispiel eine, die im Durchschnitt je Molekül 3 bis zu etwa 8 oder mehr reaktionsfähige Amin-, Hydroxy-, Thiol- oder Carboxylatgruppen aufweist. Diese Gruppen besitzen gegenüber den zwei reaktionsfähigen Iso-

cyanatgruppen eine sehr hohe Reaktionsfähigkeit, so daß ein vernetztes Produkt entsteht.

Das für die Herstellung des Produktes mit endständigen Iso-cyanatgruppen verwendete Polyoxyäthylenpolyol kann ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 200 bis etwa 20.000 und vorzugsweise von etwa 600 bis etwa 6.000 aufweisen, bei einer Hydroxylfunktionalität von etwa 2 oder mehr und vorzugsweise von etwa 2 bis etwa 8.

Die Umsetzung des Polyoxyäthylenpolyols mit dem Polyisocyanat kann in einer inerten, feuchtigkeitsfreien Atmosphäre, zum Beispiel unter Stickstoff bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von etwa 0 bis etwa 120°C, je nach Temperatur und Rührgeschwindigkeit etwa 20 Stunden lang durchgeführt werden. Die Umsetzung kann auch unter atmosphärischen Bedingungen erfolgen, vorausgesetzt, daß das Produkt nicht einer übermäßigen Feuchtigkeit ausgesetzt ist. Das für die Umsetzung mit dem Polyoxyäthylenpolyol verwendete Polyisocyanat umfaßt auch Polyisothiocyanate und Polyisocyanate, wie PAPPI (Polyarylpolyisocyanate, wie sie in der US-Patentschrift 2 683 730 beschrieben sind), Tolylen-diisocyanate, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Benzol-1,3,5-triisocyanat, Toluol-2,4,6-triisocyanat, Diphenyl-2,4,4'-triisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Xylooldiisocyanat, Chlorphenylendiisocyanat, Diphenyl-

methan-4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Xylool- $\alpha$ ,  
 $\alpha'$ -diisothiocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylenediisocyanat,  
3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylenediisocyanat, 2,2',5,5'-Tetra-  
methyl-4,4'-biphenylenediisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(phenyl-  
isocyanat), 4,4'-Sulfonyl-bis-(phenylisocyanat), 4,4'-Methylen-  
di-o-tolylisocyanat, Äthylendiisocyanat, Äthylendiisothio-  
cyanat, Trimethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-  
diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiiso-  
cyanat und 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiisocyanat. Falls ge-  
wünscht, können auch Gemische der organischen Isothiocyanate  
oder Isocyanate verwendet werden. Besonders geeignete aroma-  
tische, aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate sowie  
Polyisocyanate und deren Gemische sind die im Handel erhält-  
lichen. Sie sind preisgünstig und haben eine hohe Reaktions-  
fähigkeit.

Die Umsetzung des Polyoxyäthylenpolyols kann unter Verwendung  
stöchiometrischer Mengen der Reaktionsteilnehmer durchgeführt  
werden. Vorzugsweise wird jedoch ein Überschuß an Isocyanat  
eingesetzt, um eine vollständige Umsetzung des Polyols zu  
gewährleisten. So beträgt das Molverhältnis Isocyanatgruppen  
zu Hydroxylgruppen für diese Umsetzung etwa 1 bis etwa 4 und  
vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3:1.

Die Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukte mit endständigen  
Isocyanatgruppen werden mit solcher Konstitution hergestellt,

daß sie beim Verschäumen vernetzte dreidimensionale Polymere ergeben, entweder weil ihre Funktionalität größer als 2 ist oder, weil bei ihrer Umsetzung und Verschäumung mit Wasser ein Vernetzungsmittel zugegen ist.

Die Herstellung der hydrophilen Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukte mit einer durchschnittlichen Isocyanatfunktionalität von mehr als 2 kann auf verschiedene Weise erfolgen. Ein brauchbares Verfahren besteht in der Polymerisation von Äthylenoxid in Gegenwart einer polyfunktionellen Hydroxylverbindung als Starterkomponente, zum Beispiel von Glycerin, Trimethylolpropan oder Trimethyloläthan, worauf Polyoxyäthylentriole erhalten werden. Starterkomponenten, wie Pentaerythrit und Saccharose ergeben bei ihrer Umsetzung mit Äthylenoxid polymere Polyoxyäthylentetrole und -octole. Alternativ können Polyole für die Umsetzung mit Polyisocyanaten aus Diolen, Triolen, Tetrolen, Hexolen, Octolen und Polycarbonsäuren hergestellt werden.

Es können nahezu alle Polyoxyäthylendiole, -triole, -tetrole, -hexole oder -octole durch Umsetzung mit einer geeigneten Menge Polyisocyanat in die gewünschten Produkte mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt werden. Es können auch Gemische aus den verschiedenen Polyolen und/oder Polyisocyanaten eingesetzt werden, solange die durchschnittliche Isocyanat-

funktionalität des urethanhaltigen Reaktionsproduktes größer als zwei ist.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der Polyoxyäthylen-polyol-Reaktionsprodukte mit einer durchschnittlichen Isocyanatfunktionalität von mehr als zwei besteht in der Umsetzung von Polyoxyäthylenglykol mit einer Funktionalität von 2 mit einem molaren Überschuß eines Diisocyanats, das zu einem Polyurethan mit endständigen Isocyanatgruppen und einer Isocyanatfunktionalität von 2 führt. Ein Polyol, wie Pentaerythrit mit einer Funktionalität von 4 wird mit einem großen molaren Überschuß an Diisocyanat zu einem Polyurethanzwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen und einer Isocyanatfunktionalität von 4 umgesetzt. Durch Vermischen der beiden so hergestellten Produkte in verschiedenen Molverhältnissen erhält man ein Produktgemisch mit einer durchschnittlichen Isocyanatfunktionalität von mehr als 2.

Es können auch andere monomere oder polymere Polyisocyanat-Vernetzungsmittel anstelle des Tetraisocyanats verwendet werden. Tolylen-2,4,6-triisocyanat mit einer Funktionalität von 3 ist ein Beispiel für ein einfaches monomeres Triisocyanat, das verwendet werden kann, um eine durchschnittliche Isocyanatfunktionalität von mehr als 2 zu vermitteln.

Ein weiteres brauchbares Verfahren zur Herstellung vernetzter hydrophiler Polyurethanschäume besteht in der Verwendung eines Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsproduktes mit endständigen Isocyanatgruppen und einer durchschnittlichen Funktionalität von etwa 2. Bei Verwendung von Reaktionsprodukten, in denen die durchschnittliche Isocyanatfunktionalität nur etwa 2 beträgt, ist das nachfolgend beschriebene Verfahren kritisch, da die Behandlung mit einer großen Menge Wasser nur zu einem im wesentlichen linearen, löslichen thermoplastischen Schaum führt, der sehr geringen praktischen Nutzen hat. In diesem Falle muß daher dem Wasser eine polyfunktionelle vernetzende Verbindung zugesetzt werden, die mit den endständigen Isocyanatgruppen zu reagieren vermag. Die Gegenwart dieses Vernetzungsmittels ist kritisch, wenn das Reaktionsprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen eine Funktionalität von nur etwa 2 hat. Ein Vernetzungsmittel kann jedoch auch angewandt werden, wenn die Funktionalität größer als 2 ist.

Die Vernetzungsmittel sollten zweckmäßig polyfunktionell und mit den Isocyanatgruppen reaktionsfähig sein und umfassen zum Beispiel solche Verbindungen wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, Polyäthylenimin, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Tolylen-2,4,6-triamin, Äthylendiamin, Aminoäthanol, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin,

Äthanolamin, Diäthanolamin, Hydrazin, Triäthanolamin, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure und 4,4'-Methylen-bis-(o-chloranilin).

Die Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukte mit einer Isocyanatfunktionalität von mehr als 2 müssen in einer zur Bildung des dreidimensionalen Netzwerkes ausreichenden Menge vorhanden sein. So beträgt die Menge des Reaktionsproduktes mit einer Isocyanatfunktionalität von mehr als 2 in den aufzuschäumenden Komponenten etwa 3 Gew.% bis zu 100 Gew.%. Demzufolge ist es möglich, als aufschämbare Komponenten eine Mischung aus einem Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukt mit einer Funktionalität von mehr als 2 und einem Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukt mit einer Isocyanatfunktionalität von 2 zu verwenden, zum Beispiel eine Mischung, die 0 bis zu etwa 97 Gew.% eines Diisocyanats enthält. Die maximale Menge Diisocyanat ist auf diejenige Menge beschränkt, die im Vergleich zur Bildung eines linearen Polymeren noch eine Vernetzung erlaubt, wenn die Verschäumung in Abwesenheit eines zugesetzten Vernetzungsmittels durchgeführt wird.

In das Polymere auf der Basis von Äthylenoxid können verschiedene Mengen an verhältnismäßig hydrophoben Comonomeren eingearbeitet werden. Comonomere, wie Propylenoxid oder Butylenoxid können unter Bildung eines Block-Copolymeren

oder eines Polymeren, in dem die Monomeren in beliebiger Reihenfolge auftreten, oder unter Bildung beider Formen polymerisiert werden, sofern die gebildeten Copolymeren hydrophil bleiben. Es können bis zu etwa 40 bis 60 Mol.%, vorzugsweise etwa 25 bis 45 Mol% des verhältnismäßig hydrophoben Comonomeren mit dem Äthylenoxid copolymerisiert werden, wobei dennoch ein hydrophiles vernetztes Endprodukt entsteht. Dementsprechend umfasst das vorliegend verwendete Polyoxyäthylenpolyol nicht nur Homopolymere des Äthylenoxids, sondern auch hydrophile Copolymeren des Äthylenoxids, wobei alle diese Polyolderivate eine Hydroxylfunktionalität von etwa 2 oder mehr und einen Äthylenoxidegehalt von etwa 40 Mol% bis etwa 100 Mol%, vorzugsweise von mehr als etwa 55 Mol% aufweisen.

Die Verwendung einer Kombination aus nichtionischem oberflächenaktivem Mittel und flüssigem Antischäummittel stellt das charakteristische Merkmal der Erfindung dar. Offensichtlich führt die spezielle Kombination hohes HLG für das oberflächenaktive Mittel und niederes HLG für das Antischäummittel zu einer Schaumstruktur, in der eine überwiegende Anzahl von Zellen, das heißt mehr als etwa 80 Vol.% einen großen Zelldurchmesser von etwa 3 bis etwa 10 mm hat, während die die Zellen verbindenden Membranen, das heißt die Zellwände selbst, unter Bildung von Zellperforierungen aufgeschäumt sind, die in typischer Weise einen durchschnittlichen

Durchmesser von etwa 0,1 bis etwa 1 mm haben und etwa ein Minimum von 10 Vol.% der Zellen ausmachen.

Die Kombinationen aus Vorpolymerem und oberflächenaktivem Mittel werden so ausgewählt, daß, wenn der Schaum steigt und die Hauptzellen sich ausdehnen, die verbindenden Zellwände gestreckt werden, aber aufgrund der Verwendung der erfindungsgemäßen Kombination dicke und dünne Stellen entstehen. Die dünnen Stellen reißen auf oder gehen in sehr kleine Zellen über, während die dickeren Stellen an ihrer Stelle bleiben und die aufgeschäumten oder perforierten Zellwände bilden.

Bei der herkömmlichen echten Vernetzung werden die Zellwände offensichtlich in einheitlicher Weise so dünn ausgedehnt, daß sie sich lösen oder vollständig wegbrechen. Bei den herkömmlichen offenzelligen Schäumen bleiben die Zellwände vollständig intakt. Erfindungsgemäß bildet sich jedoch ein Zwischenzustand, bei dem die Zellwände Blasen oder Zellen enthalten. Die so hergestellten Schäume haben eine Struktur mit milder Abreibwirkung, die derjenigen natürlicher Schwämme sehr nahe kommt, ohne daß sie beim Trocknen hart und steif werden, wie dies bei den natürlichen oder den bekannten Zelluloseschwämmen der Fall ist.

Die Kombination aus nichtionischem oberflächenaktivem Mittel und flüssigem Antischaummittel wird so ausgewählt, daß das

nichtionische oberflächenaktive Mittel ein hohes HLG von etwa 14 bis etwa 18 und vorzugsweise von 16,5 und das flüssige Antischaummittel ein niedriges HLG von etwa 5,5 bis etwa 8 und vorzugsweise von etwa 6 hat.

Die Konzentration des flüssigen Antischaummittels in der wässrigen Phase vor dem Aufschäumen beträgt etwa 0,3 bis etwa 3,0 Gew.% und vorzugsweise etwa 0,45 bis etwa 2,0 Gew.%, die Konzentration des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels etwa 0,05 bis etwa 0,3 Gew.% und vorzugsweise etwa 0,07 bis etwa 0,2 Gew.%.

Wenn die obigen Konzentrationen nicht eingehalten werden, scheint ein Schaum mit schlechten Struktureigenschaften oder ein Schaum zu entstehen, der schließlich zusammenfällt.

Spezifische Beispiele für brauchbare nichtionische oberflächenaktive Mittel sind Pluronic P65 (HLG 17,0), P 75 (HLG 16,5), P84 (HLG 14), P85 (HLG 16), P94 (HLG 13,5) und P105 (HLG 15), sämtlich pastöse nichtionische oberflächenaktive Mittel, die durch Umsetzung von Polyoxypropylen mit Molekulargewichten von zum Beispiel etwa 2050 mit Äthylenoxid hergestellt werden, wobei die erhaltenen Produkte etwa 50 % Äthylenoxid enthalten (Hersteller BASF Wyandotte). In gleicher Weise können ähnliche nichtionische pastöse oberflächenaktive Mittel verwendet werden.

Spezifische Beispiele für brauchbare flüssige Antischaummittel sind Verbindungen, wie Pluronic L-62 (HLG 7), das durch Umsetzung von Polyoxypropylen mit einem Molekulargewicht von etwa 1750 mit Äthylenoxid hergestellt wird, wobei das gebildete flüssige Produkt etwa 20 Gew.% Äthylenoxid enthält (Hersteller ebenfalls BASF Wyandotte). In gleicher Weise können ähnliche nichtionische flüssige Antischaummittel und insbesondere solche der "L"-Reihe der Pluronics verwendet werden, zum Beispiel L-72 (HLG 6,5) und L-92 (HLG 5,5).

Als wässrige Komponente zum Aufschäumen kann Wasser, eine Aufschlämmung oder Suspension in Wasser, eine Emulsion in Wasser oder eine wässrige Lösung verwendet werden, die wasserlösliche Verbindungen enthält.

Es ist bekannt, bei typischen Polyurethanreaktionen einen Überschuß an Wasser zum Aufschäumen des Vorpolymeren zu verwenden, um verbesserte Eigenschaften zu erhalten. Dies ist von Saunders und Frisch auf Seite 43 in "Polyurethanes", Interscience Publishers, beschrieben, ferner, daß bei Verwendung von weniger als der stöchiometrischen Menge Wasser der Schaum stärker vernetzt und fester ist sowie eine geringere Dehnung und höhere Dichte aufweist. Ein großer Überschuß an Wasser verbraucht die freien Isocyanatgruppen, so daß ungenügend Isocyanatgruppen für eine wirksame Vernetzung

zur Verfügung stehen und viele freie endständige Aminogruppen gebildet werden. Mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die Schaumdichte ab und ein Überschuß von mehr als 30 bis 50 % Wasser führt zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften.

Die drastische Weise, in der die Zugabe von Wasser das erfundungsgemäße Verfahren beeinflußt, geht aus dem Wasserindex hervor, der das Verhältnis Äquivalente  $H_2O \times 100$ /Äquivalente NCO wiedergibt. Berücksichtigt man, daß bei der Bildung von Polyurethanschäumen 1 Mol Wasser letztlich zwei NCO-Gruppen verbraucht, das heißt 1,0 Mol  $H_2O$  2 Äquivalenten -OH entspricht, die mit 2 Äquivalenten -NCO reagieren, so zeigt ein Wasserindex von 100 an, daß die Äquivalente Wasser und die Äquivalente Isocyanat ausgeglichen sind. Ein Index von 95 bedeutet, daß 5 % Äquivalente Wasser zu wenig vorhanden sind, während ein Index von 105 besagt, daß ein Überschuß von 5 % Äquivalenten Wasser vorliegt. Ein leichter Unterschuß an Äquivalenten Wasser (das heißt ein leichter Überschuß an Isocyanat), gewöhnlich von 3 bis 5 %, ist bei den bekannten Verfahren, insbesondere bei der Herstellung flexibler Schäume, üblich.

Wendet man die vorliegende Harzkomponente und das Wasser in Mengen von etwa 0,5 Mol  $H_2O$ /Mol NCO-Gruppen ( $H_2O$ -Index =

100) bis zu etwa 2 Mol H<sub>2</sub>O/Mol NCO-Gruppen (H<sub>2</sub>O-Index = 400) an, so ist die Schaumbildung schlecht, wenn nicht Materialien, wie oberflächenaktive Mittel und/oder Katalysatoren oder dergleichen eingearbeitet werden. Bei Verwendung von etwa 6,5 Mol H<sub>2</sub>O/NCO-Gruppen (H<sub>2</sub>O-Index = 1300) bis zu etwa 390 Mol H<sub>2</sub>O/NCO-Gruppen (H<sub>2</sub>O-Index = 78.000) werden überraschend gute Schäume erhalten, deren Eigenschaften mit den zugefügten Mengen an molarem Wasser verbessert werden. Demzufolge entspricht der verfügbare Wassergehalt in der wässrigen Komponente einem Wasserindex von etwa 1300 bis etwa 78.000 und vorzugsweise von etwa 4000 bis etwa 40.000.

Das verfügbare Wasser ist dasjenige Wasser, das der Umsetzung mit dem Harz zugänglich ist, das Wasser, das sich während der Umsetzung abscheiden kann, sowie zusätzliches Wasser, das notwendig werden kann, weil weitere, Wasser absorbierende oder Wasser bindende Komponenten oder Zusätze vorliegen, ausgenommen.

Die Verschäumung kann chargenweise oder als kontinuierliche Umsetzung durchgeführt werden. Man kann entweder das Harz in die wässrige Komponente gießen, oder beide können gleichzeitig vereinigt werden, zum Beispiel bei Anwendung der Sprüh- oder Schaumtechnik.

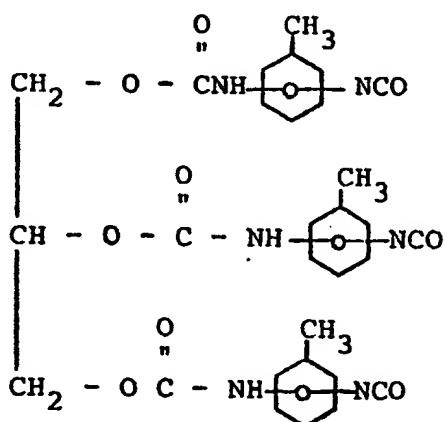
Der wässrigen Komponente können große Mengen vieler wasserlöslicher oder in Wasser dispergierbarer Materialien zugefügt werden. Diese können der wässrigen Komponente in einer Menge bis zu etwa 50 Gew.% des Wassers zugegeben werden, was natürlich von dem jeweiligen Material und seinem Gewicht abhängt. Brauchbare Zusätze für die wässrige Komponente sind Harz- oder Wachsdispersionen, flammhemmende Mittel, Fungizide, Fasern, Zellulosematerialien, biostatische Verbindungen, Pigmente, Farbstoffe; Enzyme und dergleichen. Durch eine homogene Verteilung dieser Materialien in der wässrigen Komponente ist es möglich, eine weitgehende Verteilung innerhalb des gesamten endgültig hergestellten Schaums zu erreichen. Einige oder alle der obigen Zusätze können, falls gewünscht, auch mit dem Harzreaktionsteilnehmer vereinigt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Schäume haben ein breites Anwendungsgebiet für Dekorations-, Polster-, Isolier-, Schalldämm-, Schutz- und/oder flammhemmende Oberflächen. Sie finden auch weite Anwendung als Haushalts-, technische und/oder biomédizinische Schwämme.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren. In ihnen beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht.

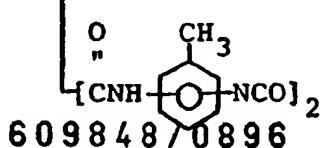
Beispiel 1

Eine Lösung von 92 g Glycerin (1 Mol, 3 Äquivalente OH) und 1000 g Polyoxyäthylenglykol 1000 (1 Mol, 2 Äquivalente OH) wurde bei 100°C und 10 Torr zwei Stunden entgast. Zu der entgasten Lösung wurden 870 g (5 Mol) Tolyldiisocyanat gegeben, die aus einer 80/20-Mischung des 2,4- und des 2,6-Isomeren bestanden. Die Reaktionslösung wurde vier Stunden bei 60°C gerührt, worauf der tatsächliche Isocyanatgehalt 2,49 Milliäquivalente NCO/g betrug. Der theoretische Gehalt beträgt 2,54. Das gebildete Harz war hellorgangefarben und hatte eine Dichte von 1,10 sowie bei 25°C eine Viskosität (Brookfield, Spindel Nr. 4) von 13.400 cps. 31,3 Teile des Harzes, was 50 Mol% entspricht, hatten ein theoretisches Molekulargewicht von 615 und die folgende Formel (idealisiert):



während 68,7 Teile des Harzes, entsprechend 50 Mol%, aus Polyoxyäthylenglykol-

M.G. 1000



mit dem theoretischen Molekulargewicht 1348 bestanden. Der tatsächliche NCO-Gehalt dieses Harzes betrug 2,49 Milliäquivalente NCO/g, der theoretische Gehalt 2,54 Milliäquivalente NCO/g.

200 g des gewonnenen Harzes mit einem NCO-Äquivalent von 0,51 wurden mit 200 g Wasser, entsprechend 11 Molen und einem Verhältnis Mol H<sub>2</sub>O/NCO-Gruppe von 22, umgesetzt. Es wurde ein Schaum mit kleinen einheitlich offenen Zellen, wie in Fig. 1 dargestellt, erhalten.

#### Beispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde mit der Abweichung wiederholt, daß man dem Harzanteil weiter 20 g Tolyldiisocyanat (etwa 80/20-Mischung aus dem 2,4- und dem 2,6-Isomeren) und 2 g Pluronic P-75 (nichtionisches oberflächenaktives Mittel der Wyandotte Chemicals Corp. aus Äthylenoxid und einem hydrophoben Anteil aus dem Kondensationsprodukt von Propylenoxid und Propylenglykol) zufügte.

Unter sonst entsprechenden Reaktionsbedingungen wurde ein Schaum, wie er in Fig. 2 wiedergegeben ist, erhalten.

#### Beispiel 3

Zu 80 g Wasser wurden 0,75 g Pluronic L-62 (Umsetzungsprodukt aus Polyoxypropylen vom Molekulargewicht 1750 und Äthylenoxid

mit einem Gehalt des flüssigen Produktes von 20 % Äthylenoxid, Hersteller BASF Wyandotte) gegeben. Diese Lösung wurde mit 0,1 g Pluronic P-75 (Umsetzungsprodukt aus Polyoxypropylen vom Molekulargewicht 2050 und Äthylenoxid, so daß das erhaltene Produkt 50 % Äthylenoxid enthält) versetzt.

Die wässrige Lösung der Schaum kontrollierenden Mittel wurde mit 100 g des Harzes gemäß Beispiel 1 verrührt, worauf ein Schwamm mit der gewünschten Struktur gebildet wurde.

Ein großes Stück dieses Schaums der gleichen Art wurde auf einer Martin-Sweets-Schaumvorrichtung unter Verwendung einer Lösung von 93,7 g Pluronic L-62, 12,5 g Pluronic P-75, 75 g Pigment, Calcotone Green, und 10.000 g Wasser als wässriger Komponente hergestellt. 266 g dieser Lösung wurden mit 356 g des Harzes gemäß Beispiel 1 zur Bildung des Schaumes vereinigt.

#### Beispiel 4

Das Verfahren des Beispiels 3 wurde mit der Abweichung wiederholt, daß man 0,33 g Pluronic L-92 (nichtionisches flüssiges oberflächenaktives Mittel aus Äthylenoxid und einem hydrophoben Anteil aus dem Kondensationsprodukt von Propylenoxid und Propylenglykol der Wyandotte Chemicals Corporation) mit einem HLG von 5,5 und 0,056 g Pluronic P-105 (nichtionisches

pastöses oberflächenaktives Mittel aus Äthylenoxid und einem hydrophoben Anteil aus dem Kondensationsprodukt von Propylenoxid und Propylenglykol der Wyandotte Chemicals Corporation) mit einem HLG von 15,0 verwendete.

Unter sonst entsprechenden Reaktionsbedingungen wurde ein schwammähnliches Schaumprodukt wie es in Fig. 3 abgebildet ist, erhalten.

Beispiel 5

Das Verfahren des Beispiels 3 wurde mit der Abweichung wiederholt, daß man 0,50 g Pluronic L-72 (nichtionisches flüssiges oberflächenaktives Mittel aus Äthylenoxid mit einem hydrophoben Anteil aus dem Kondensationsprodukt von Propylenoxid und Propylenglykol) mit einem HLG von 6,5 und 0,06 g Pluronic P-85 (nichtionisches pastöses oberflächenaktives Mittel aus Äthylenoxid mit einem hydrophoben Anteil aus dem Kondensationsprodukt von Propylenoxid und Propylenglykol) mit einem HLG von 14,0 verwendete.

Unter sonst entsprechenden Reaktionsbedingungen wurde ein schwammähnliches Schaumprodukt der in Fig. 3 abgebildeten Art erhalten.

Unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne zusätzliche Aufblähmittel hergestellte Schwämme haben normalerweise eine Dichte von etwa  $0,064$  bis  $0,12 \text{ g/cm}^3$  und insbesondere von etwa  $0,075$  bis  $0,077 \text{ g/cm}^3$  (trocken). Sie halten etwa die 6-fache Menge ihres Gewichts an Wasser zurück und setzen einem Zusammendrücken so wenig Widerstand entgegen, daß mit geringem Kraftaufwand aus einem Schwamm mit der Hand 70 % des Wassers ausgedrückt werden können.

Patentansprüche

- (1) Verfahren zur Herstellung von natürlichen Schwämmen  
ähnelnden hydrophilen vernetzten Polyurethanschäumen  
durch Umsetzung eines Polyoxyäthylenpolyols mit endstän-  
digen Isocyanatgruppen mit einer wässrigen Komponente  
und gegebenenfalls einem Vernetzungsmittel, wobei das  
Verhältnis Mole H<sub>2</sub>O/Mole NCO-Gruppen etwa 6,5:1 bis etwa  
390:1 beträgt, und das Polyoxyäthylenpolyol mit end-  
ständigen Isocyanatgruppen eine Funktionalität von mehr  
als 2 oder, wenn ein Vernetzungsmittel verwendet wird,  
eine Funktionalität von 2 hat nach Patent . . . . .  
(Patentanmeldung P 23 19 706), dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Umsetzung in Gegenwart eines flüssigen Anti-  
schaummittels und eines nichtionischen oberflächenaktiven  
Mittels durchführt, wobei das nichtionische oberflächen-  
aktive Mittel ein hydrophiles/lyophiles Gleichgewicht  
(HLG) von etwa 14 bis etwa 18 und das flüssige Anti-  
schaummittel ein HLG von etwa 5,5 bis etwa 8 aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man eine Kombination aus oberflächenaktivem Mittel und  
Antischaummittel verwendet, in der das nichtionische  
oberflächenaktive Mittel ein HLG von etwa 16 und das  
flüssige Antischaummittel ein HLG von etwa 6 hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des flüssigen Antischaummittels in der wässrigen Phase vor dem Verschäumen etwa 0,3 bis etwa 3,0 Gew.% und die Konzentration des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels etwa 0,05 bis etwa 0,3 Gew.% beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Antischaummittel in einer Menge von etwa 0,45 bis etwa 2,0 Gew.% und das nichtionische oberflächenaktive Mittel in einer Menge von etwa 0,07 bis etwa 0,2 Gew.% vorhanden ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyoxyäthylenpolyol mit endständigen Isocyanatgruppen und einer Funktionalität von 2 und als Vernetzungsmittel mit einer Funktionalität von mehr als 2 Polyole, Polyisocyanate, Polythiole und Polyamine verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyoxyäthylenpolyol mit endständigen Isocyanatgruppen und einer Funktionalität von mehr als 2 in einer zur Vernetzung des entstehenden Polyurethanschaumes ausreichenden Menge verwendet.

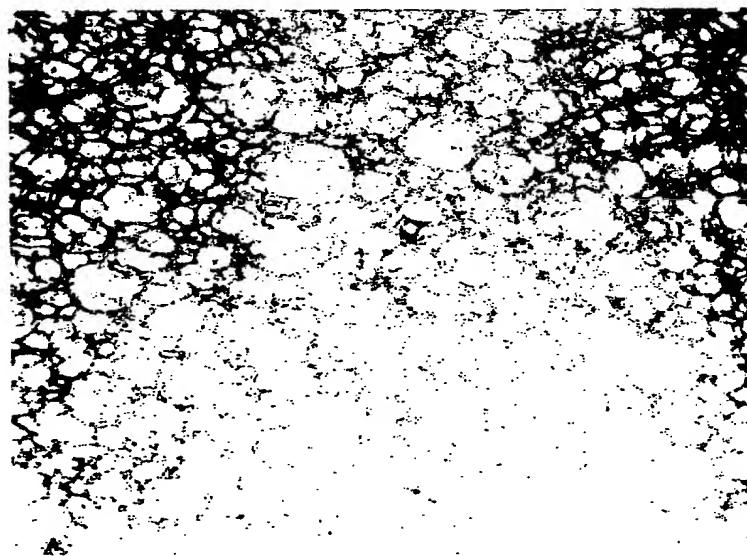
sch:kö

609848/0896

2621126

-25'

*FIG. 1*



*FIG. 2*

C06G 16-00 A1:15.05.1976 01:25.11.1976

609848/0896  
BAD ORIGINAL

2621126

-24-

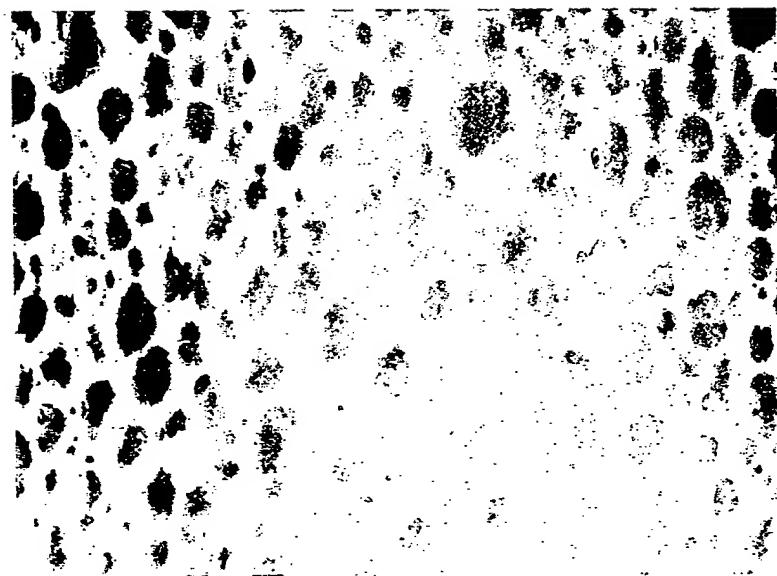


FIG.3

609848/0896

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**